ТЕРАГЕРЦОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

АВТОЭМИТТЕРЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ МИКРОКОНУСОВ И ГРАФЕНА

Э.Ильичев°, д.ф.-м.н. edil44@mail.ru; **А.Кулешов**°; **Р.Набиев**°; **Г.Петрухин**°, к.т.н.; Г.Рычков, д.ф.-м.н., mstlena2@mail.ru, Е.Чернявская^{*}

За последние десятилетия скорость передачи информации возрастает приблизительно в 10 раз за пять лет. Так, в 1995 году максимальная скорость передачи информации составляла 0,1 Гбит/с, а в 2010 году – 10 Гбит/с [1]. По прогнозам, к 2015 году скорость передачи информации должна достигнуть 100 Гбит/с. Чтобы передавать информацию с такой скоростью с помощью радиоволн, необходимо иметь системы связи с полосой пропускания не менее 300 ГГц, то есть задача освоения частотного диапазона 0,1-1 ТГц стала актуальной, а для этого требуется система элементов, позволяющих конструировать передаточные и приемные системы нужного быстродействия и нужной мощности.

своение терагерцового диапазона идет по трем направлениям: по линии фотоники, твердотельной электроники и вакуумной электроники. Фотоника имеет преимущества при передаче информации по волоконным линиям связи, и здесь есть хорошие перспективы, особенно при гетеродинном приеме [1].

Считается, что наибольшие успехи достигнуты твердотельной электроникой: сегодня освоен диапазон до 100 ГГц. Пример тому - транзистор InP HEMT, разработанный фирмой NTT Electronics, он имеет f_t = 170 ГГц и f_{max} = 350 ГГц. Твердотельная электроника уже сейчас может предложить целый набор приборов терагецового

диапазона, среди которых диоды Ганна и резонансно-туннельные диоды. К 2000 году в России, и в частности в НИИ ФП, были достигнуты заметные успехи в разработке таких приборов [2-4]. Использование частотных умножителей позволяет достичь частот 1,7-3 ТГц. Однако мощность сигналов рассмотренных приборов невелика и составляет 20-780 мкВт [5,6].

Пока еще немногие компании представляют приборы терагерцового диапазона на мировой рынок. Одна из таких компаний - Farran Technology, получившая широкую известность своим экологически чистым оборудованием TADAR для досмотрового контроля пассажиров в аэропортах. Оборудование позволяет обнаруживать скрытые предметы, в том числе взрывные устройства, не содержащие металлических

rych@niifp.ru

компонент, на расстоянии до нескольких метров [7, 8].

Большие надежды на развитие элементной базы для систем терагерцового диапазона возлагают на вакуумную эмиссионную микроэлектронику [9,10]. Началась эмиссионная электроника с катодов Спиндта [11] несколько десятилетий назад, но сегодня она интенсивно развивается, о чем свидетельствуют значительные средства, вкладываемые в ряд крупных проектов [12]. Эмиссионная электроника привлекает внимание не только тем, что возвращает нас к традиционным вакуумным лампам, которые теперь превращаются в элементы микросхем, но и возможностью в почти интегральном исполнении реализовать лампы бегущей волны (ЛБВ) и клистроны [13]. Основная причина, сдерживающая внедрение автоэмиссионной электроники, - это отсутствие надежных и мощных автоэмиттеров, обеспечивающих плотность эмиссионного тока в десятки и сотни ампер на квадратный сантиметр. В разработке эмиттеров типа матрицы из катодов Спиндта достигнут большой прогресс [9]. Была продемонстрирована плотность тока в 2000 А/см², но она была зарегистрирована на площади, намного меньшей 0,1 мм² [14]. В то же время для работы мощных устройств в диапазоне 0,1-1 ТГц необходимы катоды с площадью более чем 0,1 мм². С появлением углеродных нанотрубок (УНТ) казалось, что проблема будет решена [15-18]. Однако выяснилось, что эмиттеры на основе УНТ, получаемые методом газофазного осаждения (CVD), имеют малую плотность тока и недостаточную стабильность [19]. На рынке сегодня представлены эмиттеры, полученные на основе композиционных материалов, состоящие из УНТ диаметром 1-5 нм и наночастиц размером 10-50 нм. Максимальная плотность тока этих эмиттеров не превышает 0,1 А/см², и при непрерывной работе в течение 100 ч плотность тока значительно уменьшается.

Существуют и другие типы автоэмиттеров, которые исследовались в течение последних 10 лет [20]. Но реализовать их промышленный выпуск не удалось из-за невоспроизводимости, нестабильности и малой плотности эмиссионного тока.

Несмотря на трудности в разработке полевых эмиттеров для мощных СВЧ-устройств терагерцового диапазона, в развитие этого направления продолжают вкладывать большие средства, так как решение этой проблемы продвинет электронику в направлении "смыкания" радиочастотного диапазона и светового. Из предлагаемых решений

можно отметить разработку полевых эмиттеров на основе алмазных катодов Спиндта. Здесь лучшие результаты получены учеными лаборатории Diamond Microelectronic Laboratory Vanderbilt University [21] и исследователями лаборатории Semiconductor Technologies R&D Laboratories [22]. В университете Vanderbilt эмиссионный катод формируется из ультрананокристаллического алмаза (UNCD) с некоторым количеством углерода со связями sp². Катод состоит из матрицы алмазных пирамид, основание которых имеет размер 2×2 мкм² и вершины которых переходят в игольчатые острия с радиусами закругления 5-15 нм. Максимальная плотность тока, которую эмитировал этот катод, составляла 15 А/см2 при абсолютном значении тока 15 мА.

Наиболее значимые за последнее время результаты получены специалистами в Diamond Microelectronic Laboratory Vanderbilt University, поэтому именно они принимали участие в проекте DARPA по созданию усилителя бегущей волны на 200 ГГц [23]. В этом проекте используется эмиссионный катод на основе пирамид с иглообразными вершинами, которые в силу используемой технологии имеют разброс по высоте, что существенно отражается на разбросе генерируемых токов. Чтобы компенсировать этот разброс, разработчики Vanderbilt University ввели последовательные сопротивления. Эти сопротивления предотвращают замыкание управляющего электрода с иглообразными вершинами, так как электроды расположены не сверху или сбоку от вершин игл, а снизу. В результате конструкция получается непростой, что требует использования очень сложных технологических операций.

Для катодов Спиндт-типа необходимо, чтобы острия имели одинаковую длину (выражаясь более точно, чтобы вершины острий лежали на одной высоте), и исследователи из Semiconductor Technologies R&D Laboratories разработали оригинальную технологию формирования острий в форме гладких конусов с разбросом их высот ~4,9% [22]. Исходным материалом служит поликристаллическая алмазная пленка р-типа с полированной поверхностью. На пленке формируется маска SiO_2 в виде дисков диаметром 1–3 мкм. Затем алмаз травится в плазме, в результате образуются гладкие алмазные конусы почти одинаковой высоты. Управляющий электрод формируется по технологии самосовмещения и представляет собою сетку с круглыми отверстиями, в центре которых располагаются верхушки алмазных конусов. Такая конструкция управляющего электрода

использовалась во всех эмиссионных катодах классического Спиндт-типа. Однако она (конструкция) не позволяет (из-за замыканий электродэмиттер) получить эмиссионный катод площадью более 0,1 мм². Поэтому, несмотря на полученную плотность тока 26,5 А/см², катоды лаборатории Semiconductor Technologies R&D Laboratories имели площадь не более 0,01 мм².

Анализ причин отсутствия к настоящему времени автоэмиттеров с необходимой плотностью тока при размерах автоэмиттера, превышающих 0,1 мм2, показал, что к основным причинами такого положения следует отнести следующие.

- В качестве управляющего электрода используется электрод с отверстиями, в центре которых, возвышаясь или несколько ниже, располагаются вершины иглообразных структур. Для получения малых управляющих напряжений отверстия имеют субмикронные размеры. Но при таких малых размерах резко возрастает вероятность замыкания цепи "управляющий электрод - иглообразная структура".
- Иглообразные катоды имеют существенный разброс по высоте (более 20%), вследствие чего определенная часть катодов начинает работать в экстремальном режиме, что приводит к их выгоранию.
- Отсутствие идеального вакуума приводит к наличию ионов, которые бомбардируют вершины иглообразных катодов и разрушают их, особенно если они изготовлены не из твердых материалов.

В данной работе авторы рассматривают новые подходы в конструировании автоэмиттера. Прежде всего предлагается использовать в качестве управляющего электрода сплошной графеновый электрод. Достоинство такого электрода заключается в том, что электрон при некоторых энергиях почти свободно проходит через графен. Кроме того, графеновый электрод обладает большой теплопроводностью, электропроводимостью и твердостью. Расположить графеновый электрод над вершинами иглообразных катодов на субмикронном расстоянии технологически оказывается легче, чем сделать в электроде субмикронные отверстия и по центру расположить в них вершины иглообразных катодов.

Далее, в качестве материала для иглообразных катодов используется алмаз р- или п-типа, т.е. используется самый твердый материал.

Наконец, предлагается технология реверсивного формирования рисунка на поверхности алмазной пленки. Эта технология позволяет

располагать вершины микроконусов на одинаковой высоте с точностью до 5%.

ГРАФЕНОВЫЙ ЭЛЕКТРОД КАК УПРАВЛЯЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД АВТОЭМИТТЕРА

Графен привлекает внимание многих разработчиков электронной аппаратуры благодаря своим уникальным электронным и механическим свойствам. Одно из них - прозрачность графена для электронов как с высокой, так и с низкой энергией - очень важно для электронной микроскопии [24-26].

Поскольку графен обладает высокой проводимостью и хорошей проницаемостью для падающих нормально к плоскости графена электронам, то он почти идеально может выполнять роль электрода для стимуляции полевой эмиссии электронов. Электрод располагается от полевого эмиттера на таком расстоянии, при котором у поверхности эмиттера (при соответствующей разности напряжений между электродом и эмиттером) возникает напряженность электрического поля, достаточная для туннелирования электронов из эмиттера в вакуум. Пока нет точных экспериментальных данных о прозрачности графена для электронов, что связано с трудностью получения абсолютно чистого, совершенного графена. Как правило, на графене всегда остаются некоторые посторонние включения, которые искажают картину прохождения электронов через графен. Предварительную оценку ослабления электронного потока, проходящего через графен, можно получить из выражения Бете

$$-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dl}} = \frac{\pi N \mathrm{e}^4 \mathrm{Z}}{\left(4\pi \varepsilon_0\right)^2 \mathrm{E}} \left\{ 2\ln 2\ln \mathrm{E}/\mathrm{E}_{\mathrm{ion}} + 1 \right\},\tag{1}$$

которое отражает потери энергии электрона (Е), при его движении в веществе [27]. Здесь N - количество атомов в кубическом метре, Z - номер атома в таблице Менделеева, е - заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, E_{ion} – потенциал ионизации атома.

Будем считать, что уменьшение энергии электрона при его прохождении через графен равно потерям энергии при его прохождении через графит соответствующей толщины. Зависимость между энергией Е0 электрона, падающего нормально на графитовую пластинку толщиной Δl, и энергией электрона Е1 при выходе из пластинки легко получается из (1) в виде

$$2,2 \cdot 10^{-4} \int_{E}^{E_0} \frac{x dx}{1,4 \ln(x/E_{ion}) + 1} = \Delta l[HM].$$
 (2)

Здесь размерности E_0 , E_1 и E_{ion} выражаются в эВ, а Δl - в нм. Полагая, что падающий электрон взаимодействует только с валентными электронами графита, за ионизационный потенциал берем первый ионизационный потенциал для углерода Еіоп, равный 11,26 эВ. При оценке энергии, которой должен обладать электрон, чтобы пройти через графен и удалиться от него, следует учитывать, что электрон на выходе имеет энергию, отличную от нуля. Для определенности будем полагать, что $E_1 = E_{ion}$. В работе [26] сделана теоретическая и экспериментальная оценка толщины графена, в качестве последней принята толщина, равная двойному ковалентному радиусу углерода в графите, т.е. 0,146 нм. Учитывая сказанное и на основании выражения (2), получаем, что электроны с энергией Е₀=60 эВ должны легко проходить через графен.

Как управляющий электрод для автоэмиссионного катода, графен обладает уникальным свойством по сравнению с металлическим электродом (роль которого может выполнять металлическая сетка). При увеличении энергии электронов доля энергии, рассеиваемой в металлическом электроде (сетке), тоже увеличивается и, как следствие, сетка разогревается и провисает. Графен же при увеличении энергии электронов становится для них более прозрачным и поглощает все меньше энергии. Действительно, учитывая, что толщина графена мала, выражение (1) можно преобразовать к виду

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \alpha \left\{ \frac{1.4 \ln E_{01} + 1}{E_{01}^2} \right\},\tag{3}$$

$$\alpha = \frac{Ne^4 Z\Delta l}{16\pi \varepsilon_0^2 E_{ion}^2},\tag{4}$$

где ΔE – энергия, передаваемая электроном графеновой мембране, E_{01} = $E_0/E_{\rm ion}$, Δl – толщина графеновой мембраны. Из (3) следует

$$\Delta E = 57, 4 \frac{1,4 \ln E_{01} + 1}{E_{01}}.$$
 (5)

Из (5) получаем, что при энергии электрона ~1 кэВ энергия рассеивания равна ~5 эВ, что составляет около 0,5% от энергии электрона, проходящего через мембрану.

Эффект прохождения электронов через графен исследовался на электронах с энергией 0,44-0,6 кэВ. Такой диапазон энергий обусловлен использованием в экспериментальной установке полевого автоэмиссионного катода ТВ-211 фирмы HeatWave Labs Inc., который обеспечивал эмиссию

электронов при разности напряжений между сеткой и катодом более 400 В.

В качестве графеновых образцов использовались как образцы НИИФП [28], полученные в рамках ГК №14.740.11.0060, так и образцы CVD Graphene TEM Grid on Copper. Образцы НИИ ФП изготавливались термодиффузией (Т~1000°С) атомов углерода из аморфной кремний-углеродной пленки в присутствии катализатора Ni, что позволяет сразу формировать графен на диэлектрике.

При исследованиях графен размещался на медной сетке диаметром \sim 3 мм, шагом \sim 12 мкм и размером ячейки \sim 7×7 мкм² (рис.1).

Каждая ячейка закрыта одним или несколькими слоями графена (но не более шести). Экспериментальная зависимость коэффициента K_0 (отношение потока электронов, прошедших через графен, к потоку падающих электронов) от энергии падающих электронов представлена на рис. 2 (кривая 1).

Теоретическая зависимость отношения энергии прошедшего электрона к энергии электрона, падающего на графит толщиной, равной шести слоям графена, тоже приведена на рис. 2 (кривая 2). Получается некоторое противоречие с данными, соответствующими кривой 1. Более того, для значений энергии 440–540 эВ отношение K_0 превышает единицу, что, на первый взгляд, противоречит пониманию исследуемого явления. Однако последнее объясняется просто. Проходящие через графен электроны тратят энергию также и на генерацию вторичных электронов, которые, выходя в вакуум, увеличивают количество электронов.

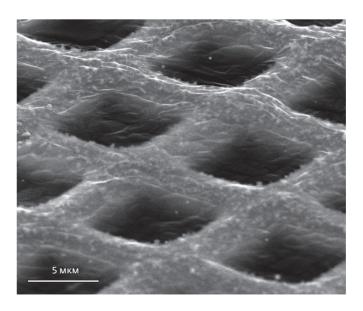


Рис.1. Электронный снимок графена на медной сетке

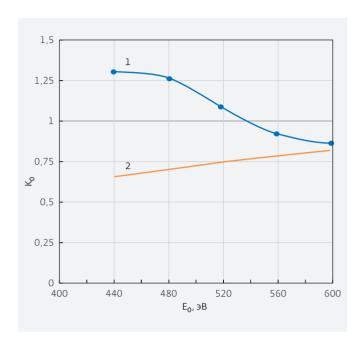


Рис.2. Экспериментальная (кривая 1) и теоретическая (кривая 2) зависимости прохождения электронов через графен

При возрастании энергии первичных электронов, как было показано выше, отдаваемая первичными электронами энергия уменьшается, следовательно, и количество вторичных электронов также уменьшается. То, что в этом случае K_0 продолжает уменьшаться, объясняется несовершенством графена, так как последний имеет множество включений, в том числе и частиц металла, на фольге которого он размещен. Роль этих включений как поглощающих и рассеивающих центров становится все заметнее по мере уменьшения числа вторичных электронов. Кроме того, исследуемый графен имел поликристаллическую структуру. Поэтому области "стыковки" поликристаллов играли роль своеобразных несовершенств, осложняющих прохождение электронов.

До сих пор получаемый графен имеет ряд недостатков: поликристалличность, многослойность, наличие включений. Но, как показывает эксперимент, даже такой графен может применяться в автоэмиссионных катодах (вместо управляющего электрода и металлической сетки) в диапазоне напряжений 400-1000 В. Более совершенный графен позволит уменьшить рабочие напряжения до значений менее 100 В (даже до десятка вольт). Однако это положение требует более детального анализа.

По результатам исследований авторы предполагают применить графен для изготовления

высокоэффективных катодно-сеточных узлов СВЧустройств терагерцового диапазона. В качестве эмиссионных катодов хорошо подходят алмазные микро- и наноконусы.

АЛМАЗНЫЕ МИКРО- И НАНОКОНУСЫ **ДЛЯ АВТОЭМИТТЕРОВ** С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ТОКА

Теория полевой эмиссии электронов из плоского электрода разработана Фаулером и Нордгеймом [29]. Использование иглообразных структур увеличивает эффективность полевой эмиссии, так как электрическое поле усиливается у вершины иглообразной структуры в K=h/r раз, где h - высота иглообразной структуры, а г - радиус полусферы, ее венчающей. Иглообразная структура, как правило, имеет форму конуса или цилиндра с вершиной в виде полусферы, поэтому везде дальше эту структуру будем называть конусообразным микроэмиттером (КМЭ). Для получения полевого эмиттера на проводящей поверхности необходимо сформировать регулярно расположенные одинаковые КМЭ в виде цилиндров (конусов) с полусферами на их торцах (рис.3). Предельные размеры h и r обусловлены исключительно технологическими либо физическими ограничениями. В настоящее время существуют технологии, позволяющие на основе самоорганизации формировать КМЭ в виде нанотрубок (НТ), диаметр которых может достигать ~1 нм, т.е. здесь мы имеем дело уже с чисто физическими ограничениями. Однако попытки разработать

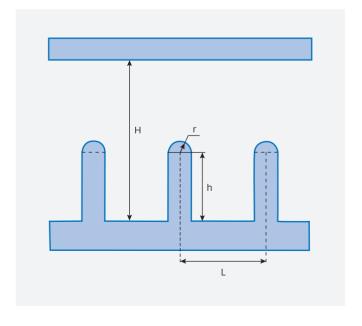


Рис.3. Геометрия полевого эмиттера

эффективный эмиттер на основе НТ пока не дали существенных результатов, что объясняется отсутствием практических методов формирования одинаковых и регулярно расположенных НТ, хотя результаты ряда экспериментов обещают неплохие перспективы в этом направлении.

Микроэлектронные технологии позволяют формировать КМЭ субмикронных размеров (до 20–30 нм). Из перспективных материалов для автоэмиттеров следует отметить монокристаллический и поликристаллический алмаз. В экспериментах алмазные КМЭ в форме пирамидок или конусов показали достаточно высокую плотность эмиссионного тока – более 10 A/cм² [22,30,31].

Для получения максимального тока следует оптимизировать параметры H, h, r, L (рис.3). Чтобы эмиссия возникла по возможности при более низком напряжении на электроде, его следует располагать как можно ближе к КМЭ. Учитывая естественный разброс КМЭ по высоте и прогиб электрода, если он выполнен в виде мембраны или сетки, обычно это расстояние полагается равным 0,5h-2h.

Естественно, что ток автоэмиттера определяется током эмиссии одного КМЭ и количеством КМЭ. Ток одиночного КМЭ больше, чем ток КМЭ, окруженного другими КМЭ, из-за их экранирующего влияния. Расчет показывает, что токи эмиссии одиночного КМЭ и КМЭ, окруженного другими КМЭ, практически совпадают, если КМЭ находятся друг от друга на расстоянии ~1,5h. Поэтому следует считать, что L ≤ 1,5h. Из равенства K = h/r следует, что (при прочих равных условиях) чем больше h, тем больше усиление поля, которое создается напряжением на электроде. Но, увеличивая h, приходится увеличивать и расстояние между электродом и основанием КМЭ, а это приводит к пропорциональному увеличению напряжения на электроде. Если же расстояние Н (анодоснование КМЭ) не увеличивать, а увеличивать напряжение на электроде, то прирост эмиссионного тока будет значительно больше, так как его зависимость от напряжения подчиняется экспоненциальному закону. Таким образом, параметр h должен быть в пределах 0 < h < 10 r.

Эмиссионный ток КМЭ $I_{\rm sf}$ вычисляется как ток, эмитируемый всей поверхностью S полусферы КМЭ, т.е.

$$I_{sf} = \int i(E_s) ds. \tag{6}$$

Здесь E_s – напряженность электрического поля у элемента поверхности ds, а $i(E_s)$ – соответствующая

плотность тока. Учитывая угловую симметрию тока $i(E_s)$, интеграл (6) можно записать в виде

$$I_{sf} = 2\pi r^2 \int_{0}^{\pi/2} i(E(\varphi)) \sin \varphi d\varphi, \qquad (7)$$

где $E(\phi)$ – электрическое поле на поверхности полусферы, его величина зависит от угла ϕ (рис.3). Для расчета поля $E(\phi)$ используется программа SIMION 8. Задавая на управляющем электроде напряжение V_0 , геометрию КМЭ и расстояние L между КМЭ, с помощью программы определяется функция $E(\phi)$. Для дальнейших вычислений удобнее представить функцию $E(\phi)$ в виде следующего аппроксимирующего полинома

$$E(\varphi) = E_0(1 - a\varphi^2 + b\varphi^4).$$
 (8)

Здесь E_0 – напряженность поля при ϕ = 0, а коэффициенты а и b находятся из условия

$$E(\pi/4) = E_4, E(\pi/2) = E_2,$$
 (9)

где E_4 , E_2 – напряженности поля при углах $\pi/4$ и $\pi/2$. Напряженности E_0 , E_2 , E_4 рассчитываются с помощью программного комплекса SIMION 8. Нетрудно найти, что

$$a = 2,029 + 0,136 \frac{E_2}{E_0} - 2,164 \frac{E_4}{E_0}, \tag{10}$$

$$b = 0,658 + 0,219 \frac{E_2}{E_0} - 0,878 \frac{E_4}{E_0}. \tag{11}$$

Из теории Фаулера-Нордгейма (расчет полевой эмиссии электронов из металлов и полупроводников) получены аналитические выражения для плотности эмиссионного тока i(E) в зависимости от напряженности электрического поля E [19,22,29,32,33]

$$i(E(\varphi)) = K_1(E^2(\varphi)/\Phi) \exp(-K_2\Phi^{3/2}/E(\varphi)),$$
 (12)

где K_1 =1,54·10⁻⁶, K_2 =6,83·10⁷, Φ – работа выхода электрона в эВ для материала КМЭ. Плотность тока і выражается в А/см² при измерении напряженности поля в В/см. При измерении напряженности поля в В/мкм коэффициенты K_1 и K_2 равны K_1 =1,54·10², K_2 =6,83·10³. Работа выхода Φ определяется в основном двумя факторами: уровнем Φ ерми и энергией электронного сродства χ [31]. При гидрогенизации алмазной пленки энергия χ может быть отрицательной и равной –1,3 эВ. В этом случае Φ может понижаться (для пленок, легированных бором) до 4 эВ. И наоборот,

воздействие кислорода может значительно повысить у, сделав ее положительной, и тем самым существенно увеличить Ф. На величину Ф также влияет легирование. Например, сильное легирование бором понижает Ф на величину, приблизительно равную 0,3 эВ. Везде далее мы будем рассматривать алмаз и алмазные пленки с работой выхода от 4 до 5 эВ. Плотность тока эмиттера I_{sum} определяется током одного КМЭ и их плотностью, т.е. $I_{sum} = L^{-2}I_{sf}$. Ток I_{sum} определяется при конкретном напряжении на аноде V₀. Для нас интересно получить ВАХ при разных напряжениях на аноде. В силу линейности уравнения Лапласа при изменении напряжения на аноде пропорционально изменяется напряженность поля на полусфере КМЭ. Если Е(ф) получена при напряжении на аноде V₀, то при напряжении V напряженность поля у поверхности КМЭ будет равна $E(V, \varphi) = V \cdot E(\varphi)/V_0$. Поэтому, чтобы получить плотность тока эмиттера при напряжении V, следует в (13) заменить $E(\phi)$ на $E(V,\phi)$. Итак, можно предложить следующую схему вычисления тока I_{sum} как функцию от h, r, L и V. Используя программу SIMION 8, при конкретном напряжении V_0 вычисляем напряженности поля Е₀, Е₂, Е₄ у поверхности полусферы КМЭ при ϕ , равном 0, $\pi/4$ и $\pi/2$. Определяем функцию E(V, ϕ), пользуясь выражениями (10-12). В результате получаем ток эмиттера I_{sum} как функцию от r, L, V0, V, E0, E2, E4, Ф, т.е.

$$I_{sum} = f_{sum}(r, L, V0, V, E0, E2, E4, \Phi).$$
 (13)

ВАХ эмиттера с геометрией, подобной геометрии исходного эмиттера, легко получить из (13). Действительно, если на аноде не менять напряжение, а геометрию эмиттера изменить подобно с коэффициентом подобия k, то напряженность поля изменится в 1/k раз. Поэтому ток эмиттера I_{k sum} с коэффициентом подобия k будет равен

$$I_{k \text{ sum}} = f_{\text{sum}} \left(k \cdot r, k \cdot L, V_0, V, E_0/k, E_2/k, E_4/k, \Phi \right)$$
(14)

Представленная методика расчетов ВАХ автокатодов предполагает, что КМЭ - это цилиндры, покрытые полусферами. Реальные КМЭ представляют собою усеченные конусы, покрытые полусферами. Образующие конуса сходятся под углом α. Для выяснения влияния величины угла α на напряженность электрического поля у поверхности вершины КМЭ был проведен (с помощью программы SIMION 8) численный расчет зависимости напряженности от угла α. Угол α изменялся от 0

до 90°. При изменении угла α от 0 до 30° напряженность электрического поля практически не меняется, а при изменении угла от 30 до 90° максимальное изменение напряженности составляет менее 5%. Таким образом, при расчете эмиссионных характеристик КМЭ можно все вычисления проводить при одном и том же угле. В автоэмиттере КМЭ располагаются регулярно. Авторами рассматривали два варианта размещения КМЭ: шахматное и прямоугольное. Показано, что шахматное расположение является более оптимальным. При шахматном расположении под L понимается расстояние между горизонтальными (вертикальными) рядами КМЭ. Следуя методике вычисления, проведен расчет плотности тока для $\alpha = 30^{\circ}$, r=15 нм, h=95 нм, D=100 нм. Расчеты для шахматного расположения КМЭ и работе выхода 4 и 5 эВ представлены на рис.4 (а и б соответственно). Результаты представлены в виде кривых, каждая из которых получена для определенного значения L - 50 нм, 75 нм, 100 нм, 125 нм, 150 нм, 175 нм и 200 нм. Из анализа ВАХ следует, что оптимальные характеристики достигаются при L=125-150 нм, что составляет от общей высоты КМЭ (т.е. h+r) примерно 110-150%.

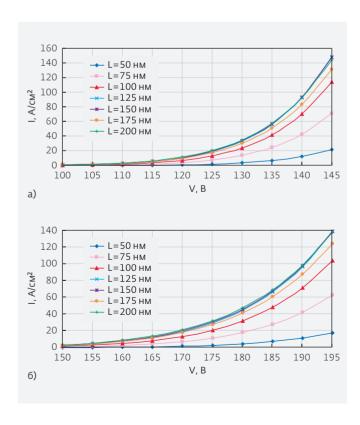


Рис.4. ВАХ эмиссионного катода при шахматном расположении КМЭ для $\Phi = 4$ эВ (а) и $\Phi = 5$ эВ (б)

На эмиссию электронов влияет разброс параметров КМЭ. Разброс по углу α, как было показано выше, сказывается менее всего. Наиболее сильное влияние на эмиссию оказывает разброс по высоте КМЭ. На рис.5 представлена зависимость тока эмиссии для r=15 нм, h=135, 150, 165 нм при H=265 нм. Видно, что разброс по высоте всего в ±10% приводит к изменению тока в разы. Значит, чтобы режим эмиссии КМЭ не мог так резко изменяться, разброс по высоте не должен превышать ±5%. Тогда ток эмиссии не изменится более чем в два раза, а это при токе с одного КМЭ в десятки наноампер не вызовет разрушительных последствий, так как алмазные КМЭ при r=15 нм могут эмитировать ток до 1 мкА [22]. При разбросе, подчиняющемся нормальному закону распределения, и дисперсией в 5% средняя плотность тока автоэмиттера $I_{k \text{ sum}}$ практически совпадает с током, генерируемым автоэмиттером с h=150 нм без разброса по высоте. Это подтверждается данными, приведенными на рис.5.

ФОРМИРОВАНИЕ КМЭ С ПОМОЩЬЮ РЕВЕРСИВНОЙ ЛИТОГРАФИИ

Из результатов, полученных в предыдущем разделе, следует, что разброс по высоте h не должен превышать более 5% и что при $r\approx15$ нм ток с одного КМЭ не должен превышать 0,1 мкА, т.е. при токе $100~\text{A/cm}^2$ плотность КМЭ должна превышать 10^9 шт/см².

Специалисты фирмы Semicondoctor Technologies R&D Laboratories разработали технологию формирования КМЭ из полированных алмазных пленок р-типа [22]. В качестве маски для травления алмаза использовался SiO_2 . Травление осуществлялось в плазме O_2+CF_4 . Утверждается, что

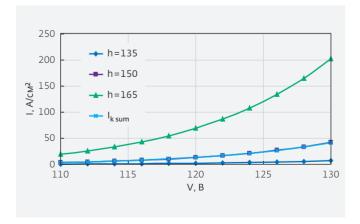


Рис.5. BAX автокатода для шахматного расположения и разных высот КМЭ при $\Phi = 4$ эВ

в отличие от обычного травления алмаза, когда используется алюминиевая маска, конусы получаются гладкими и более однородными: разброс по высоте составил не более 4,9%.

Отполировать исходную поликристаллическую алмазную пленку так, чтобы на ней можно было сформировать рисунок с микронной точностью, – задача непростая, а сформировать рисунок с субмикронной точностью на площади более 10^3 мм² – сегодня пока еще задача невыполнимая. А, как это показано выше, для формирования рассматриваемых КМЭ необходима именно такая литография.

В НИИФП была создана реверсивная субмикронная литография, которая без полировки позволяет переносить рисунок с шаблона на диэлектрическую пленку, расположенную на поверхности алмазной пленки [34]. Основное в этой технологии – маска для травления создается до роста алмазной пленки. В результате маска имеет ровную поверхность, вследствие чего вершины КМЭ будут расположены на почти одинаковой высоте.

Последовательность используемых в этой технологии операций представлена на рис.6.

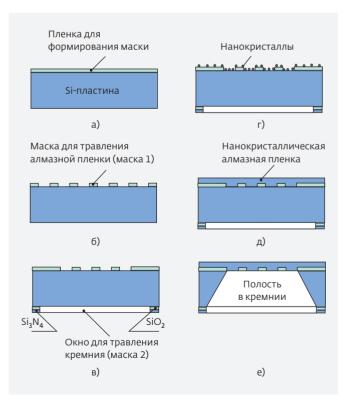
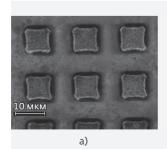


Рис.6. Последовательность операции при формировании маски на алмазной поверхности (a-e).

- 1. На поверхность кремниевой пластины наносится или выращивается пленка из материала, который подходит для маски при травлении алмаза. В качестве такого материала можно использовать окись кремния SiO₂, нитрид кремния Si₃N₄ и титан Тi. Маски из этих материалов не разрушаются при температуре роста алмазных пленок. Толщина пленки определяется глубиной травления алмазной пленки. Если травление пленки осуществляется в ЭЦР плазме (ЭЦР - электронный циклотронный резонанс) и для этого используется аргон и кислород $Ar: O_2 = 6: 20 \text{ sccm}$, то для определения толщины маски можно воспользоваться данными о скоростях травления маски и алмазной пленки, приведенными в работе [35] (рис.6а).
- 2. Из пленки обычными методами фото- или электронной литографии формируется маска для травления алмазной пленки (рис.6б).
- 3. На обратной стороне кремниевой пластины сначала наносят слои SiO2 и Si3N4 толщиной 0,3 мкм и 0,1 мкм соответственно. А затем в них вскрывается окно для последующего травления кремния (рис.6в).
- 4. На маску 1 методом центрифугирования наносится суспензия нанокристаллов алмаза. После просушки на поверхности маски 1 и открытых участках поверхности кремния остаются нанокристаллы, необходимые для стимуляции роста алмазной пленки (рис.6г).
- 5. Одним из методов химико-газового осаждения CVD на верхней части кремниевой пластины выращивается поликристаллическая или нанокристаллическая алмазная пленка (рис.6д).
- 6. В 40% водном растворе КОН при температуре 85°С через окна в маске 2 производится травление кремния с тыльной стороны подложки. Процесс автоматически заканчивается, когда фронт травления достигает маску 1. В результате



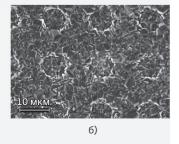


Рис.7. Маска в виде решетки из SiO_2 и Si_3N_4 (a); вид алмазной пленки с лицевой стороны (б)

в пластине кремния образуется полость в виде усеченной пирамиды или усеченного конуса, основанием которых служит окно, а верх закрыт маской 1 с алмазной пленкой на ней (рис.6е).

Образованием полости в кремнии (см. рис.6е) в основном завершается процесс формирования маски для травления алмазной пленки. Провести процесс травления через маску можно в плазме $Ar + O_2 + CF^4$ [35].

Реверсивная литография была использована для получения алмазных сеток. На рис.7а, б представлены электронные снимки маски решетки из SiO_2 и Si_3N_4 , сформированой на ровной поверхности поликристаллической алмазной пленки, и алмазной пленки с лицевой стороны.

На данном этапе проектирования автоэмиттера с высокой плотностью эмиссионного тока авторы отрабатывают процесс травления алмаза при использовании реверсивной литографии. Особое внимание уделяется процессу формирования конусов при использовании в качестве маски диэлектрических кружков. На электронных снимках алмазного КМЭ (рис.8) видно, что радиус полусферы составляет ~15-20 нм. И это при использовании литографии, обеспечивающей минимальные размеры ~1 мкм! А с литографией, обеспечивающей минимальные размеры ~50 нм, можно будет получить радиус полусферы ~5 нм!

Конструктивно автоэмиттер состоит из ячеек, каждая из которых ограничена диэлектрическими стенками, на них опирается графеновый электрод. В ячейке регулярно располагаются КМЭ. Хотя графен относится к очень твердым материалам, под действием электростатических сил

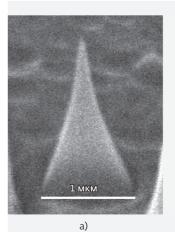




Рис.8. КМЭ, полученные с помощью реверсивной литографии

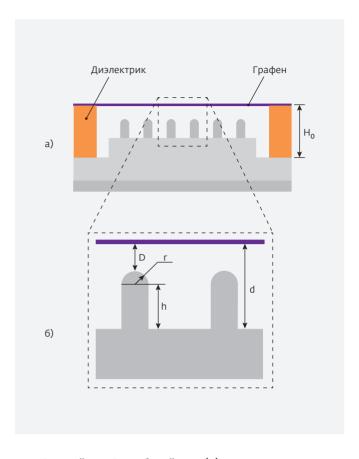


Рис.9. Ячейка КСУ: общий вид (a), определяемые размеры (б)

графеновый электрод может прогибаться и, касаясь вершин КМЭ, приводить к электрическому замыканию.

ДЕФОРМАЦИЯ ГРАФЕНОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ СИЛ

В предыдущих разделах полагалось, что расстояние между графеновым электродом и вершинами КМЭ не меняется и задается размером D_{\min} , определяемым возможностями технологии. На самом деле при приложении напряжения V_0 на графеновый электрод начинают действовать электростатические силы, под действием которых графеновый электрод начинает прогибаться. Точный расчет прогиба z представляется довольно сложной задачей. Однако в нашем случае можно сделать приближенные оценки.

Около графенового электрода поле в основном определяется как $E=V_0/H$, где H=D+r+h. Поэтому кулоновская сила, действующая на электрод, будет определяться как

$$F_Q = -\frac{d}{dH} \left(\frac{Q^2}{2C_0} \right) = -\frac{d}{dD} \frac{Q_2}{2C_0},$$
 (15)

где F_Q , Q, C_0 , и D имеют соответственно размерности [H], $[K\pi]$, $[\Phi]$, [M].

 C_0 - емкость мембраны.

$$C_0[\Phi] = \frac{0.0886S[M^2]}{D[M]} \cdot 10^{-10},$$
 (16)

здесь S – площадь графенового электрода. Поскольку величина емкости находится в обратно пропорциональной зависимости от расстояния между электродами, то неравенство (16) еще более усилится для производной от C_0 по D. Учитывая это, окончательно получаем

$$F_{Q}[H] = -0.0443 \cdot 10^{-10} \frac{S[M^{2}]}{D^{2}[M]} V_{0}^{2}[M]. \tag{17}$$

С другой стороны, как показали теоретические и экспериментальные исследования [36], графеновая мембрана площадью S под действием избыточного давления Δp с одной из сторон мембраны испытывает растяжение и прогиб на величину z, определяемую из уравнения

$$\Delta p = \frac{4z}{S} \left(0.1c_1 + \frac{1.6 \cdot 10^3 c_2 z^2}{S} \right). \tag{18}$$

Выражение (18) представлено в системе единиц СИ, c_1 =3,393 и c_2 =(0,8+0,062v)⁻³, v – коэффициент Пуассона для графена. В работе [37] для графена приведены значения 0,149 < v < 0,41, поэтому можно считать, что c_2 ≈ 0,8⁻³, тогда (18) перепишется как

$$\Delta p \approx \frac{4z}{S} \left(0.34 + \frac{1600z^2}{0.8^3 S} \right). \tag{19}$$

Из (17) и (19) получаем уравнение для верхней оценки прогиба z_m :

$$0.0443 \cdot 10^{-10} \frac{SV_0^2}{D^2} = \frac{6.4 \cdot 10^3}{0.8^3 S} Z_m^3 + 1.36 Z_m, \qquad (20)$$

или

$$Z_m^3 + A_z \cdot z_m - B_z = 0,$$
 (21)

$$A_z = 1, 1 \cdot 10^{-4} \text{ S}, \quad B_z = 3, 5 \cdot 10^{-16} \frac{\text{S}^2 \text{V}_0^2}{\text{D}^2}.$$
 (22)

Делая замену $z_m = A_z^{0,5} \cdot w$, получаем

$$W^3 + W - B_w = 0$$
, $B_w = 3.03 \cdot 10^{-10} S^{0.5} V_0^2 / D^2$. (23)

Уравнение (23) имеет только один положительный корень w_0 . Если положить $S=2\times2$ мкм $^2=4\cdot10^{-12}$ м 2 , $V_0=200$ B, D=0.5 мкм $=0.5\cdot10^{-6}$ м, то получим уравнение

$$w^3 + w - 96,96 = 0.$$
 (24)

Его решение $w_0 = 4,52$, и, следовательно, $z < z_m = 5.8 \cdot 10^{-8} \text{ M} = 9.45 \cdot 10^{-2} \text{ MKM} = 94.5 \text{ HM}, \text{ T.e. B } \text{ 9TOM}$ случае замыкание графенового электрода с КМЭ не произойдет.

КВАЗИИНТЕГРАЛЬНАЯ КОНСТРУКЦИЯ КАТОДНО-СЕТОЧНОГО УЗЛА

Сегодня технология позволяет изготавливать КМЭ с радиусом полусферы, венчающей КМЭ, равным 15 нм. Из анализа зависимости тока эмиссии при расстоянии КМЭ от анода, равном 0,1 мкм, получено оптимальное значение h≈150-200 нм при r=15 нм. Плотность КМЭ определяется размером L, который при выбранном h определяется как ≈1,5h, т.е. L = 0,25 мкм. Учет прогиба графеновой мембраны при $V_0 = 200$ В приводит к необходимости ограничивать площадь мембраны размером 2×2 мкм. Таким образом, одна из возможных ячеек КСУ может иметь конструкцию, представленную на рис.9а,б. В ячейке графен опирается на диэлектрик толщиной H_0 .

Толщина диэлектрика должна быть такой, чтобы напряжение пробоя V_{st}, соответствующее этой толщине, превосходило рабочее напряжение V_0 . В качестве диэлектрика обычно используется либо SiO₂, либо Si₃N₄. Напряженность поля пробоя E_{st} зависит от толщины диэлектрика, когда толщина становится менее 0,3-0,5 мкм. Если автоэмиттер должен эмитировать ток плотностью 10-100 A/c M^2 , то рабочее напряжение при r = 15 нм, как это следует из проведенного выше исследования, лежит в диапазоне 120-200 В. Отсюда следует,

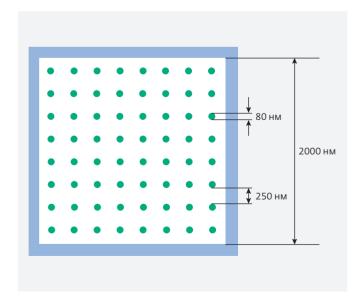


Рис.10. Топология шаблона для изготовления КСУ

что толщину диэлектрика следует брать не менее 0.3-0.5 MKM.

Для формирования КМЭ необходим соответствующий комплект фотошаблонов. Топология возможного варианта такого шаблона изображена на рис.10.

Важным моментом при разработке топологии является диаметр кружочков, который определяется скоростями травления маски и алмаза. Проведенные сотрудниками лаборатории Semiconductor Technologies R&D Laboratories исследования показали, что при RIE-травлении маска травится со стороны ее краев [22]. По всей видимости, это связано с тем, что маска заряжается, и, как следствие, ионы отклоняются к ее краю. Следовательно, диаметр D_M маски и угол α определяются высотой КМЭ h, скоростями травления маски v_M и алмаза v_C :

$$h = v_C T_{tr}, tg \alpha/2 = v_M/v_C,$$

$$D_M = 2v_M T_{tr} = 2v_M h/v_C = 2h \cdot tg \alpha/2,$$
(25)

время травления. В используемой нами технологии α = 30°, и поэтому D_M = 2h · tg 15° = 300 · tg 15° ≈ 80 нм. В качестве маски используются Si_3N_4 и SiO_2 .

Шаблон автоэмиттера состоит из модулей, размер которых определяется необходимой величиной тока эмиттера. Если максимальный ток эмиттера должен быть равен 1 А, то эффективная площадь (т.е. площадь, занимаемая КМЭ) будет 1 мм² при плотности тока в ячейке 100 А/см². Кроме основного шаблона для формирования КМЭ, надо иметь шаблон, предназначенный для травления кремниевой пластины с обратной стороны для получения доступа к маске на алмазной пленке. И наконец, еще один шаблон для травления медной фольги и изготовления матрицы графеновых мембран, размеры которых совпадают с размерами активной площади модуля.

Процесс изготовления КСУ теперь можно представить следующим образом. Сначала на пластине кремния с помощью технологии микроэлектроники формируется структура, изображенная на рис.11а (все размеры в нанометрах). Затем выращивается слой поликристаллического (нанокристаллического) алмаза толщиной 3-10 мкм (рис.11б).

С помощью ионнохимического травления формируется матрица КМЭ. С лицевой стороны пластины одним из существующих способов (например, электрохимическим) наращивается слой

меди, с помощью которого вся структура припаивается к металлической или проводящей подложке. После этого удаляется весь кремний, и получается структура, изображенная на рис.11в. В настоящий момент разработана технология образования графена на медной фольге. В фольге можно сформировать отверстия закрытые графеном с помощью следующей процедуры [38]. Обе стороны фольги покрываются фоторезистом. С одной стороны фольги в фоторезисте вскрываются соответствующие окна, и производится травление меди в растворе FeCl₃. В результате в фольге образуются отверстия, закрытые графеном. Затем фоторезист удаляется и полученную структуру механически совмещают со структурой на рис.11в. В результате получается структура, изображенная на рис.11г. Рассмотренная конструкция не является оптимальной, она только демонстрирует основные подходы в разработке мощных полевых эмиттеров.

0:0:0:0:

Предложенные новые подходы к разработке автоэмиттера являются следствием анализа большого объема научной литературы, посвященной автоэмиттерам. Основная цель анализа – установление причин, препятствующих разработке эффективного автоэмиттера. Было выяснено, что к таким причинам следует отнести замыкание управляющего электрода, разброс по высоте эмитирующих электроны микроструктур и необходимость высокого вакуума для уменьшения числа

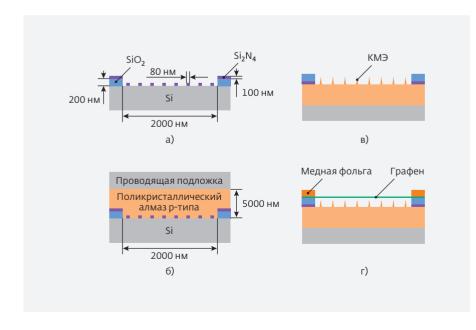


Рис.11. Основные операции изготовления квазиинтегрального КСУ

ионов, разрушающих эмитирующие структуры. Оригинальный подход к конструкции автоэмиттера, предназначенного для ЛБВ на 220 ГГц, продемонстрировали исследователи из лаборатории Diamond Microelectronic Laboratory Vanderbilt University [23]. Они расположили управляющий электрод под эмитирующей структурой и тем самым резко снизили вероятность короткого замыкания между структурой и управляющим электродом. Однако ликвидировать разброс по высоте игольчатых структур им не удалось. Пришлось вводить последовательные сопротивления, что привело к усложнению технологии изготовления и увеличению управляющего напряжения, а надежность конструкции еще достаточно не проверена.

В НИИФП рассмотрены новые подходы к разработке автоэмиттера и катодно-сеточного узла на основе алмазных микроконусов и графена в качестве управляющего электрода. Достигнутый прогресс в литографии дает возможность формировать маски в форме круга диаметром 35 нм, а это, в свою очередь, позволяет формировать наноконусы с радиусом полусфер, венчающих наноконусы, равным 5 нм и менее. В работе полагалось, что работа выхода электрона из алмаза лежит в диапазоне 4-5 эВ. Подробные расчеты зонных диаграмм алмаза, проведенные на основе Ab-initio Modelling Program, показывают, что при гидрогенизации алмаза величина энергии электронного сродства х может лежать в интервале от -2,43 до -1,9 эВ [39]. Конкретная вели-

> чина х определяется поверхностью, через которую выходит электрон. Для поверхности (001) она равна -1,9 эВ. Таким образом, при гидрогенизации алмазной поликристаллической пленки работу выхода из алмаза можно уменьшить на 1,9 эВ, что при $E_g = 5,47$ эВ составит $\Phi = 3,57$ эВ. При сильном легировании бором, у которого в алмазе энергетический уровень расположен выше валентной зоны на 0,36 эВ, работу выхода можно еще уменьшить до $\Phi = 3,27$ эВ. В этом случае на основе методики, рассмотренной в статье, можно показать, что при r = 5 нм и D = 50 нм автоэмиттер может обеспечить крутизну в 25 А/см²В при

напряжениях менее 50 В, что открывает перспективу в разработке эффективных СВЧ-устройств в диапазоне 0,1-1 ТГц

Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела, возглавляемого профессором А.Т.Рахимовым (Институт ядерной физики МГУ), за помощь в изготовлении алмазных пленок. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракты №14.427.11.0003 и №14.429.11.0002).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Nagatsuma T.** TeraHertz: Newopportunities for industru, EPFL, FEB 11-13, 2013.
- 2. Божков В.Г., Лукаш В.С. Полупроводниковые СВЧ-приборы. - Вестник Томского государственного университета, Электроника, №285, 2005, c.129-138.
- 3. **Полторацкий Э.А., Рычков Г.С.** ПЖТФ, 2001, т.27, вып.23, стр.84-89.
- 4. Poltoratsky E.A., Rychkov G.S. Nanotechnology, 2001, №12 S1-S6.
- 5. **Nagatsuma T.** IEICE Electronics, Express, 2011, v.8, №14, p.1127.
- 6. Samoska L.A. IEEE Trans. Terahertz Science Tech., 2011, v.1, №1, p.9.
- 7. Белов Л. ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес, 2009, №8, с.18-21.
- 8. www.farran.com.
- 9. Wei Zhu. Vacuum Microelectronics. John Wiley & Sons, 2001, p.396, is.R.L.
- 10. Ives R.L. IEEE Transactions on Plasma Science, v.32, №3, June 2004, p.1277-1291.
- 11. **Spindt C. A.** J. of Appl, Phys., 1968, v.39, №7, p.3504-3505.
- 12. Avouris P., Chen Z., Perebeinos V. Nat. Nanotechnol. 2, 2007, p. 605-617.
- 13. Kang W.P., Davidson J.L., Wisitsora A. et. al. Diamond and Related Materials, 2004, v.13, p.1944-1948.
- 14. Parameswaran L., Murphy R.A., Harris C.T. et. al. Vacuum Electronics, Annual Review, Abstracts San Diego, CA, 1997, May 2, IV-7.
- 15. Hsu David S.Y. Appl. Phys. Lett., 2002, v.80, p.2988-2990.
- 16. Li D., Zhang J. J. Vac. Sci. Technol. B., 2001, v.19, №5, p.1820-1823.
- 17. **Sohn J.I., Lee S.** Appl. Phys. A., 2002, v.74, p.287-290.
- 18. Ha J.K., Chung B.H., Han S.Y. et al. J. Vac. Sci. Technol. B. 2002, v.20 (50), p.2080-2084.
- 19. Jonge N. and Bonard J. M. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 2004, v.362, p.2239-2266.

- 20. Krauss A.R., Auciello J., Ding M.Q. et al. -J. Appl. Phys., 2001, v.89, p.2958.
- 21. Karthik Subramanian. Development of Nanocrystalline Diamond Lateral Vacuum Field Emission Devices. - Dissertation submitted to Vanderbilt University for the degree of Doctor of Philosophy, August 2008, Nashville, Tennessee, p.209.
- 22. Tatsumi N., Veda A., Seki Y. et. al. SEI Technical Review, 2007, April, №64, p.15-20.
- 23. Final Report Backgated Diamond Field Tip Array Cathodes for 220 GHz TWT UnderContract W9// NF-08-C-0052, December 29, 2009.
- 24. Booth T.J., Blake P. et al. Nano Letters, 2008, v.8, p.2442-2446.
- 25. **Geim A.K.** SCIENCE, 2009, v.324, p. 1530-1534.
- 26. Mutus J.Y., Livadaru L., Robinson J.T. et al. -NJP, 2011, v.13. p.1-11.
- 27. Эберт Г. Краткий справочник по физике. -M., 1963, 552 c.
- 28. Ильичев Э.А., Кириленко Е.П., Петрухин Г.Н. и др. ПЖТФ, 2014, т.40, вып.2, с.10-15.
- 29. Fowler R.H., Nordheim L. Proc. Roy. Lond. 1972, A 119, p.173.
- 30. Tatsumi N., Veda A., Tanizaki K. et al. SEI Technical Review, 2008, №66, April, p.36-41.
- 31. Yamada T., Yamaguchi H., Okano K., Sawabe A. New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2005, v.15, №6, p.337-347.
- 32. **Xianfeng Lu.** Field Electron Emission from diamond and Related Films Synthesired by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. -Dissertation December, 2006, University of Saskatekwan.
- 33. Hawkes P.W., Kasper E. Applied geometrical optics. Principles of electron optics, 1996, v.11. Academic.
- 34. Белоусов М.Э., Ильичёв Э.А., Кулешов А.Е. и др. ПЖТФ, 2012, т.38, вып.5, 49-56.
- 35. Tran D.T., Fanster C., Grotjohn T.A. et al. Diamond Relat. Mater. 2010, v.19. p.778-782.
- 36. Scott Bunch J. et al. Nano Letters, 2008, v.8, №8, p.2458-2462.
- 37. **Zhou J., Huany R.** Internal lattice relaxation of single-layer grapheme under in-plane deformation. - Department of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics, University of Texas, Austin, TX 78712.
- 38. Aleman B. et al. Transfer. ACS NANO, 2010, v.4, №8, p.4762-4768.
- 39. **Stephen John Soue.** Bulk and Transfer Doping of Diamond, Submitted to the University of Exeter as a thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Physics, November, 2005.